

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-096718

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/20  
C08F 20/12  
C08F 20/20  
C08F 20/28  
C08F299/02  
C08F299/04  
C08F299/06  
C09D 4/02  
G02F 1/1335  
G03F 7/004

(21)Application number : 07-276438

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.09.1995

(72)Inventor : WATANABE TETSUYA

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE BLACK COATING LIQUID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fine black matrix for a color filter having high light-shielding property, low reflectance and good heat resistance at a low cost by using graphite as a black color component, dispersing the graphite in a photopolymerizable component, applying the obtd. liquid on a glass substrate and hardening with light.

SOLUTION: This photopolymerizable black coating liquid to form a black matrix of a color filter consists of a photopolymerizable compd., a photopolymn. initiator, graphite, and according to need, a sensitizer, and the graphite is dispersed in the liquid. Since graphite which is thermally stable is used as the black color component in the photopolymerizable black coating liquid for a color filter, a black matrix with good heat resistance can be formed. Especially, by using granular or flake graphite, a black matrix having high light-shielding property can be formed with a small amt. of the graphite added. Moreover, the obtd. black matrix has extremely low reflectance compared to a black matrix using metal chromium, so that the contrast can be improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-96718

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
C 0 8 F 20/12	M L Y	7824-4 J	C 0 8 F 20/12	M L Y
20/20	M M V		20/20	M M V
20/28	M M L		20/28	M M L
299/02	M R V		299/02	M R V
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-276438

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 渡辺 哲也

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 光重合性黒色塗液

(57) 【要約】

【課題】 高遮光性、低反射率で耐熱性のよいカラーフィルタのブラックマトリックス形成用光重合性黒色塗液を提供する。

【解決手段】 光重合性化合物と光重合開始剤と黒鉛からなる光重合性黒色塗液を用いることにより、高遮光性、低反射率で耐熱性のよいカラーフィルタのブラックマトリックスを安価に形成させることが可能となった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合性化合物と、光重合開始剤と、黒鉛と、必要により増感剤からなり、黒鉛が分散されているカラーフィルタのブラックマトリックス形成用光重合性黒色塗液。

【請求項2】 黒鉛の形状が微粉末状もしくはリン片状である請求項1記載の塗液。

【請求項3】 黒鉛の平均粒径が0.05～1.5μmである請求項1または2記載の塗液。

【請求項4】 皮膜形成性高分子を含有する請求項1～3の何れか記載の塗液。

【請求項5】 請求項1～4の何れか記載の光重合性黒色塗液を、

- ①基板に塗布する工程、
  - ②所望のパターンを有するフォトマスクを介して紫外線を照射する工程、
  - ③現像液に浸漬、もしくはシャワー中にさらし、未硬化部分を溶解させ現像する工程、
  - ④高温ポストバーク処理で完全硬化させる工程、
- により処理する、カラーフィルタ用ブラックマトリックスの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどのカラー表示デバイスや、固体撮像素子、カラーセンサなどのカラー撮像デバイスに使用するカラーフィルタのブラックマトリックス形成に用いられる光重合性黒色塗液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、フラットディスプレイとして注目されているカラー液晶ディスプレイやプラズマディスプレイには3原色（赤、緑、青）を規則正しく配置したカラーフィルタが使用されている。このカラーフィルタの発色効果やコントラストを上げるために3原色の境界部分に黒色のストライプ状あるいは格子状のブラックマトリックスを形成する。このブラックマトリックスには微細加工性、高遮光性などが要求される。従来、ブラックマトリックスの形成方法としては、金属クロムを蒸着しこれをエッチングする方法（クロムエッチング法）、親水性樹脂をパターンニングしてこれを染色する方法（染色法）、透明電極を形成しこの上に電着塗料を用いてパターンを形成する方法（電着法）などがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、クロムエッチング法は微細加工性には優れているが、蒸着などの真空成膜工程のコストが高く、さらに金属クロムの反射率が高く、強い外光下でコントラストが上がりにくいという問題がある。染色法は染料が熱に弱いために200℃以上の熱がかかると色が薄くなるという問題があり、以降のカラーフィルタ製造工程の熱処理温度に制約

ができるという問題がある。電着法は透明電極を通して塗料を電着するため、格子状のブラックマトリックスの形成が難しいという問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような従来のカラーフィルタのブラックマトリックス形成方法の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、黒鉛を黒色成分として用い、光重合性成分中に分散させてガラス基板などに塗布し、光硬化させることにより、高遮光性、低反射率で耐熱性のよい微細なカラーフィルタ用ブラックマトリックスを安価に形成できることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は光重合性化合物と、光重合開始剤と、黒鉛と、必要により増感剤からなり、黒鉛が分散されているカラーフィルタのブラックマトリックス形成用光重合性黒色塗液；並びに、この光重合性黒色塗液を、

- ①基板に塗布する工程、
  - ②所望のパターンを有するフォトマスクを介して紫外線を照射する工程、
  - ③現像液に浸漬、もしくはシャワー中にさらし、未硬化部分を溶解させ現像する工程、
  - ④高温ポストバーク処理で完全硬化させる工程、
- により処理する、カラーフィルタ用ブラックマトリックスの形成方法である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の塗液において、光重合性化合物としては、例えばエチレン性不飽和二重結合を1つ以上有する光重合性化合物があげられる。

【0007】エチレン性不飽和二重結合を1つ以上有する光重合性化合物のうち、光架橋または光重合可能なモノマーとしては、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートなどの1価または多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類があげられる。

【0008】エチレン性不飽和二重結合を1つ以上有する光重合性化合物のうち、光架橋または光重合可能なオリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸グリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、脂肪族または脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドキシベンゼン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート；多価アルコール

と1塩基酸または多塩基酸を縮合して得られるポリエステルオリゴマーに(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート;ポリオール基と2個にイソシアネート基を持つ化合物を反応させた後、(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリウレタン(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0009】これらの光重合性化合物のなかでも、平均分子量が1000以上の化合物は光重合速度が極めて速く、本発明の組成物中にこれらの化合物を含有することが特に好ましい。これらの化合物は、単独または混合して使用してもよく、その含有量は、光重合性化合物中、通常10重量%以上、好ましくは20~90%である。

【0010】また、本発明の塗液においては、これらのうちカルボキシル基などの酸性基を併せ持つ光重合性化合物は、水性現像を可能とする点で特に好ましい。このようなカルボキシル基などの酸性基とエチレン性不飽和二重結合を併せ持つ光重合性化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸グリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、脂肪族または脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドキシベンゼン型エポキシ樹脂などのエポキシ基と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる水酸基に酸無水物を反応させたエポキシ(メタ)アクリレート-カルボン酸付加物;無水マレイン酸と共重合可能なエチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、ビニルフェノール、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミドなどのモノマーとの共重合体の無水マレイン酸部にヒドロキシエチルアクリレートなどのアルコール性水酸基を持つ(メタ)アクリレートや、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基を持つ(メタ)アクリレートを反応させハーフエステル化した化合物;(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルとヒドロキシエチルアクリレートなどのアルコール性水酸基を持つ(メタ)アクリレートの水酸基にさらに(メタ)アクリル酸を反応させた化合物などがあげられる。

【0011】これらの化合物は、単独または混合して使用してもよく、その含有量は、光重合性化合物中、通常3重量%以上、好ましくは5~90%である。

【0012】本発明の塗液には皮膜形成性高分子を含有してもよい。このような皮膜形成性高分子としては、前記の光重合性化合物に相溶性があれば特に限定されないが、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸エステルまたはその部分加水分解物;ポリ酢酸ビニルまたはその加水分解物;ポリスチレン;ポリビニルブチラール;ポリクロロブレン;ポリ塩化ビニル;塩素化ポリエチレン;ポリビニルピロリドン;スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはそのハーフエステル;アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリ

ルアミド、アクリロニトリルなどの共重合可能なモノマー群から選ばれた、ガラス転移点が35℃以上である共重合体;可溶性ポリイミド樹脂;ビスフェノールA型エポキシ樹脂;ビスフェノールF型エポキシ樹脂;ノボラック型エポキシ樹脂;ポリカルボン酸グリシジルエステル;ポリオールポリグリシジルエステル;脂肪族または脂環式エポキシ樹脂;アミンエポキシ樹脂;トリフェノールメタン型エポキシ樹脂;ジヒドキシベンゼン型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのうち、前述したように、カルボキシル基などの酸性基をもつものは、水性現像を可能とする点で特に好ましい。

【0013】これらの化合物は、単独または混合して使用してもよく、その含有量は、通常光重合性化合物に対し60重量%未満、好ましくは5~50%である。

【0014】本発明の塗液において、光重合開始剤としては、ベンジル、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノメチルベンゾエート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチルベンゾイルホルメート、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンなどがあげられる。これらの化合物は、単独または混合して使用してもよく、その含有量は、通常光重合性化合物に対し0.5~50重量%、好ましくは2~30%である。

【0015】本発明の塗液において、必要により添加してもよい増感剤としてはイミダゾール系、メルカプタン系およびアミン系化合物があげられる。イミダゾール系化合物としては、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(p-メトキシフェニル)ビスイミダゾールなどがあげられる。メルカプタン系化合物としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールなどがあげられる。アミン系

化合物としては、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどがあげられる。これらの化合物の含有量は、通常、光重合性化合物に対し0.5～30重量%、好ましくは2～15%である。

【0016】また、本発明の光重合性黒色塗液には必要により有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤を添加することにより粘度の調整が可能となり、最適な塗布条件を選択することが可能となる。このような有機溶剤としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのアルキルセロソルブ類およびこれらのアセテート類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール類およびそのアルキルエーテルおよびアルキルエーテルアセテート類、シクロヘキサノン、ジグライム、トルエン、キシレン、乳酸エチルなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。これらは単独、または2種以上を混合して使用することができ、光重合性化合物、樹脂、顔料、光重合開始剤、増感剤などの有効成分が通常、5～80重量%含有されるように調整される。

【0017】本発明の塗液において、黒鉛の形状は微粒子状またはリン片状であることが特に好ましい。微粒子状またはリン片状であることにより、良好な分散性を示し、低い添加量で、高い遮光性を実現することができる。黒鉛の平均粒径としては、通常2.0 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ ～1.5 $\mu\text{m}$ である。平均粒径が2.0 $\mu\text{m}$ よりも大きいと塗布膜を薄くすることが難しく、また0.05 $\mu\text{m}$ 未満であると遮光性および耐熱性が低下することがある。

【0018】また、黒色成分として、黒鉛以外に必要によりカーブブラック、アセチレンブラックなどの無機顔料または有機顔料を併用することができる。黒鉛とその他の無機顔料または有機顔料の混合比率は任意であるが、これらを用いて作成した光重合性黒色塗液による硬化膜の遮光性を損なわない範囲内で使用することが望ましい。その含有量は、黒鉛に対し通常500重量%以下、好ましくは5～300重量%である。

【0019】黒鉛と必要により添加するその他の無機顔料または有機顔料は、必要により分散剤とともに、サンドミル、三本ロールなどの分散機で分散される。

【0020】本発明の光重合性黒色塗液は、光重合性化合物、光重合開始剤、黒鉛、必要により増感剤、その他の樹脂、その他の無機顔料、有機顔料、有機溶剤、分散剤を前記の割合で混合することにより得られる。混合は通常の混合機、分散機により処理しながら行うことが好ましい。得られた本発明の光重合性黒色塗液は系内の粗粒子、異物を除去する目的でろ過を行うことが好ましい。ろ過は例えば孔径5 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは2 $\mu\text{m}$

m以下のメンブラン、サーフェス、デプスタイプなどのろ材を用い、加圧下に行ってもよい。

【0021】本発明の光重合性黒色塗液を、

①ガラス基板などに塗布する工程、

②所望のパターンを有するフォトマスクを介して紫外線を照射する工程、

③現像液に浸漬、もしくはシャワー中にさらし、未硬化部分を溶解させ現像する工程、

④高温ポストバーク処理で完全硬化させる工程、

を経て、カラーフィルタ用のブラックマトリックスを形成することができる。

【0022】前記①の工程で用いられる塗布方法としては、バーコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、ロールコーター、スプレイコーター、ディッピング、グラビア印刷、スクリーン印刷などが使用できるが、好ましくはスピンコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターである。

【0023】前記②の工程で用いられる紫外線照射光源としては、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯などが使用できるが、好ましくは超高圧水銀灯である。露光量は、通常20～300 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

【0024】②の工程における光重合性黒色塗液の膜厚は、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ ～1.5 $\mu\text{m}$ である。2 $\mu\text{m}$ 以上では塗膜が完全に硬化しない場合があり、0.5 $\mu\text{m}$ 以下では、ブラックマトリックスとして使用できるだけの十分な遮光性が得られない場合がある。

【0025】①および④の工程において、塗布膜形成時のフォトレジストの乾燥方法はフォトレジストの特性に影響を与えなければ特に限定されないが、例えば、ホットプレート、赤外線ヒーター、遠赤外線ヒーターなどで乾燥する方法があげられる。

【0026】ブラックマトリックスの遮光性は、通常、光学濃度(OD値)として表す。OD値は以下のように定義される。OD値の要求性能は、カラーフィルタの用途によって異なるが、通常2.0以上、好ましくは3.0以上である。

$$\text{OD値} = \text{Log}(1/\text{透過度})$$
、但し、 $\text{透過度} = \text{透過光量}/\text{入射光量}$

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

表1に示す組成の混合物をサンドミルを用いて混練し、2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過して、本発明の光重合性黒色塗液を得た。

【0028】

【表1】

メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (25:75重量比)	6重量部
エチレンオキサイド変性 ビスフェノールAジアクリレート	10重量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	8重量部
黒鉛 (エスイーシー製 SGX-1: 平均粒径1 $\mu$ m)	20重量部
ジエチルチオキサントン	2重量部
ミヒラーズケトン	2重量部
2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラフェニルビスイミダゾール	2重量部
エチルセロソルブアセテート	50重量部

## 【0029】使用例1

実施例1で得られた光重合性黒色塗液を、ガラス基板の上にスピコート法により1.2 $\mu$ mの膜厚に塗布し、ホットプレート上、40℃、2分間乾燥し、フォトレジスト塗布膜を形成した。その後、超高圧水銀灯を用い、20 $\mu$ mの線幅のフォトマスクを通して露光量100mJ/cm<sup>2</sup>の光を照射したのち、0.5%炭酸ナトリウム水溶液で現像し、200℃、2分間ベークを行い、ブラックマトリックスを形成した。この方法で形成したブラックマトリックスの遮光性は、OD値で3.5であり、極めて高いレベルであった。また、極めて密着性および直線性に優れた線幅20 $\mu$ mのブラックマトリックスが形成でき、パターン形成能力が良好であった。また、400nmにおいてブラックマトリックス表面の反

射率は2%と低いものであった。

## 【0030】

【発明の効果】本発明のカラーフィルタ用光重合性黒色塗液は、次のような効果を発揮する。

- 1) 熱に安定な黒鉛を黒色成分として用いるため、耐熱性の良いブラックマトリックスの形成が可能である。
- 2) 特に、微粒子状、リン片状の黒鉛を用いることにより、低い添加量で、遮光性の高いブラックマトリックスの形成が可能である。
- 3) ブラックマトリックスとして金属クロムを用いた場合に対して極めて低い反射率を示すため、コントラストを向上させることが可能である。

従って、本発明のカラーフィルタ用光重合性黒色塗液の有用性は極めて高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/04	M R T		C 0 8 F 299/04	M R T
299/06	M R W		299/06	M R W
C 0 9 D 4/02	P D R		C 0 9 D 4/02	P D R
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		G 0 2 F 1/1335	5 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 5		G 0 3 F 7/004	5 0 5